

Concise Explanation of Japanese Patent Application, Second Publication No. Hei 4-15110

This document discloses a heat-sensitive color-developing adhesive label and a production method thereof.

This document discloses as its object the production of a heat-sensitive color-developing adhesive label in which a release agent layer is not required by forming a silicone resin layer having a particular constituent such as an ultraviolet curing type silicone or the like on a heat-sensitive color-developing layer.

A heat-sensitive color-developing reagent is coated and dried on one surface of a high-quality paper (having, for example, a grammage of 50 g/m<sup>2</sup>) to form a heat-sensitive color-developing layer having a coated solid content of 7 g/m<sup>2</sup>, for example. On both surfaces of this heat-sensitive color-developing sheet, a polyvinyl alcohol solution is coated to form a blocking layer and an undercoating layer. Next, on the blocking layer, a coating liquid containing 100 parts by weight of a solventless ultraviolet curing silicone (which contains 30 parts by weight of 1.5 mol% of an organopolysiloxane having a mercapto group and 70 parts by weight of 1.5 mol% of an organopolysiloxane having a vinyl group) and 3 parts by weight of acetophenone added as a curing initiator is coated in a coating amount of 1 g/m<sup>2</sup>, for example, followed by ultraviolet irradiation to form a release agent layer. On the undercoating layer formed on the opposing surface of the heat-sensitive coated layer, an acryl emulsion adhesive reagent is coated and then rolled up.

## ⑪ 特許公報 (B2)

平4-15110

⑤Int. Cl. 5

B 41 M 5/26  
B 32 B 7/02  
G 09 F 7/12  
G 09 F 3/02

識別記号

103

庁内整理番号

6639-4F  
6639-4F  
7028-5G  
6956-2H

⑪⑫公告 平成4年(1992)3月16日

B 41 M 5/18

B

発明の数 3 (全6頁)

## ⑬発明の名称 感熱発色粘着ラベルとその製造法

⑭特 願 昭58-162540

⑬公 開 昭60-54842

⑭出 願 昭58(1983)9月6日

⑬昭60(1985)3月29日

⑮発明者 松川 正男 東京都世田谷区若林1-6-8

⑮発明者 笠松 則和 神奈川県川崎市麻生区細山4-18-3

⑮発明者 荒井 真 東京都世田谷区若林1-6-8

⑮発明者 柴野 富四 東京都多摩市和田1261-22-304

⑯出願人 山陽国策パルプ株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

⑰代理人 弁理士 野間 忠夫 外1名

審査官 深津 弘

⑯参考文献 特開 昭57-69091 (JP, A) 特開 昭57-207089 (JP, A)

実開 昭59-46265 (JP, U) 実開 昭56-140461 (JP, U)

実開 昭56-125354 (JP, U) 実開 昭58-60472 (JP, U)

1

2

## ⑰特許請求の範囲

1 支持体の表面側に感熱発色剤層、障壁層及び剥離層が順次配設されており、裏面側に下塗層を介し若しくは介さずに粘着剤層が設けられている感熱発色粘着ラベルにおいて、該剥離層の主成分が紫外線硬化型若しくは電子線硬化型のシリコーン樹脂であり、且つ硬化されたものであることを特徴とする感熱発色粘着ラベル。

2 支持体の表面側に感熱発色剤層、障壁層及び剥離層が順次配設されており、裏面側に下塗層を介し若しくは介さずに粘着剤層が設けられている感熱発色粘着ラベルにおいて、該剥離層の主成分がエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体であることを特徴とする感熱発色粘着ラベル。

3 支持体の表面側に固型分換算で2~20g/m<sup>2</sup>の感熱発色剤層及び固型分換算で0.5~10g/m<sup>2</sup>の障壁層を塗布乾燥させ、更に主成分が紫外線硬化型若しくは電子線硬化型のシリコーン樹脂またはエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体である剥離層を固型分換算で0.5~10g/m<sup>2</sup>を塗布乾燥硬化する。

形成せしめ、支持体の裏面側に下塗層を介し若しくは介さずに固型分換算で5~40g/m<sup>2</sup>の粘着剤層を塗工することを特徴とする感熱発色粘着ラベルの製造法。

## 5 発明の詳細な説明

本発明は感熱発色粘着ラベルの構造及びその製造法に関するものであり、更に詳しくは従来、感熱発色粘着ラベルに使用されていた剥離紙を不要ならしめ、感熱発色粘着ラベル自体に剥離層を設けたものであり、且つ耐可塑剤性に優れた感熱発色粘着ラベルの構造に関するものである。この場合、剥離層に電子線若しくは紫外線によつて硬化せしめられたシリコーン樹脂を用いるか、或いはエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体を使用することを特徴とする物及び製造法に係るものである。

最近、感熱印写方式を利用したラベルプリンターが特にスーパーマーケットなどの小売業を中心として広く利用されて来ており、それに従つて感熱発色粘着ラベルの需要も急速に伸展しつつある。

この感熱発色粘着ラベルは支持体の印字面に感熱発色層が設けられており、印字装置のサーマルヘッドと接触させることによって簡単に所望の字画像を形成し得るものである。この方式によればスーパー・マーケットなどの小売業において多量の値札ラベルが手軽に印字出来るだけでなく、字画像の内容変更も自由であり、且つ騒音も伴なわないなどの利点を有している。

従来この種の感熱発色粘着ラベルにおいては粘着剤層の面を保護するために別に剥離紙が準備され併用されていた。この場合の剥離紙は感熱発色粘着ラベルがラベルプリンターで印字された後にラベル本体から剥離されて別個に巻取られ、一巻のラベル原板が使用済となつた際に纏めて廃棄されるのである。しかし、この剥離紙を使用することのために次に述べる様な問題点が派生して来る。即ち、

- ① ラベルプリンターで感熱発色粘着ラベルに印字した後に剥離紙を剥がして巻取る機構を併備する必要があるため機械の構造が複雑となり且つ大型化する。
- ② 用済となつた剥離紙を使用者が廃棄処分をせねばならないという煩雑さがある。更に剥離紙には通常、シリコーン樹脂が塗布されているので滑り易く、取扱い上難点がある。
- ③ 剥離紙を併用するためラベルプリンターに装填される一巻当たりの粘着ラベル量が少なくなり、装填操作回数が当然増加する。
- ④ 剥離紙はラベルの粘着剤層面を保護することだけが目的であるから、それ以外には何の役にも立たないものであり、この様な剥離紙をラベル本体と組合わせることによって之に関連する製造コストが非常に高いものとなる。

以上の様な現状に鑑み本発明者等は感熱発色粘着ラベルの構造について鋭意検討を重ねた結果、従来とは発想を異にし、剥離紙を必要としない全く新規な構造の感熱発色粘着ラベル及びその製造法を発明するに至つたのである。

即ち、通常の感熱発色粘着ラベルでは支持体の上に感熱発色層を設け、その上に商品包装用プラスチックフィルム中へ可塑剤などが移行するのを防止する目的で障壁層、粘着剤層、剥離紙を設けているのが一般的であるが、本発明においては之等の従来技術における支持体、感熱発色層、障壁

層、粘着剤層から成るラベルの他に更に剥離紙を設けることにより別体の剥離紙の使用を排除し上記した①～④の問題点を一挙に解消させたのである。

- 5 また剥離層には紫外線硬化型シリコーン樹脂、電子線硬化型シリコーン樹脂、或いはエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体を成分として用いることを特徴とするものである。

以下、本発明に成る感熱発色粘着ラベルの各層について夫々詳細に説明する。

粘着ラベルの支持体には紙若しくは紙状物が用いられる。この紙若しくは紙状物は数回の塗工及び仕上や加工に耐え得る強度を有し、比較的緻密・平滑で且つ寸法安定性の良いものが適している。この種の紙若しくは紙状物としては一般的の上質紙やGP含有率の低い中質紙、合成紙などが挙げられる。紙の場合には特に表面サイジングなどによって紙の表面に目止処理が或程度行なわれているものが望ましい。グラシン紙の様な紙も勿論使用可能である。紙の坪量は40～100g/m<sup>2</sup>程度のものが好適である。

支持体の表面側に設ける感熱発色層は無色または淡色のロイコ染料と発色に必要なフェノール性化合物並びに結合剤から成るもので、他に顔料、増感剤、その他助剤を含ませることが出来るが、その具体例を下記に示す。

#### 1 ロイコ染料

##### (イ) トリフェニルメタン系染料

- 30 3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-フタリド
- 3, 3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド  
(別名クリスタルバイオレットラクトン)
- 3, 3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド
- 3, 3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド
- 3, 3-ビス(P-ジブチルアミノフェニル)フタリド  
(別名マラカイトグリーンラクトン)

##### (ロ) フルオラン系染料

- 3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン
- 3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロ

ロフルオラン	
3-ジメチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン	
3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン	
3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラ	5
3-ジエチルアミノ-7-メチルアミノフルオラン	
3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン	
3-ジエチルアミノ-7-(N-メチルアニリノ)フルオラン	10
3-ジエチルアミノ-7-オルトクロロアミリノフルオラン	
3-ジエチルアミノ-7, 8ベンゾフルオラ	15
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン	
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	20
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-P-ブチルアニリノフルオラン	
3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン	
3-モルホリノ-5, 6ベンゾフルオラン	25
3-エチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン	
2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン	
3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン	30
(4) フエノチアジン系	
ベンゾイルロイコメチレンブルー	
2, 2ジメチルロイコメチレンブルー	
P アニソイルリユーコメチレンブルー	35
N ピバリルリユーコメチレンブルー	
(5) ローダミンラクタム系	
N-フェニルローダミンβラクタム	
アードローダミンβサルトン	
(6) スピロビラン系	40
ベンゾ-β-ナフトスピロビラン	
1, 3, 3-トリメチル-6-クロル-8-メトキシ-インドリノベンゾスピロビラン	
2 フエノール性化合物	

本発明に用いられるフェノール性化合物は常温以上で液化または気化して発色性染料と反応して発色させるもので、  
例えば  
4, 4'-イソプロピリデンジフェノール (ビスフェノールA)  
4, 4'-イソプロピリデンビス (2-クロロフェノール)  
4, 4'-イソプロピリデンビス (2-メチルフェノール)  
4, 4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール)  
4, 4'-secブチリデンジフェノール  
4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール  
4-tert-ブチルフェノール  
4-tert-オクチルフェノール  
4-tert-オクチルカラコール  
4-フェニルフェノール (P-フェニルフェノール)  
4-ヒドロキシジフェノキシド  
2, 2-ジヒドロキシジフェノール  
αナフトール  
βナフトール  
メチル-4-ヒドロキシベンゾエート  
ベンジル-4-ヒドロキシベンゾエート  
エチル-4-ヒドロキシベンゾエート  
プロピール-4-ヒドロキシベンゾエート  
4-ヒドロキシーアセトフェノール  
ノボラツク型フェノール樹脂  
ハロゲン化ノボラツク型フェノール樹脂  
その他フェノール重合体  
などが挙げられる。

## 3 結合剤

ポリビニルアルコール  
でんぶんまたはその変性物及び誘導体  
メチルセルロース  
ヒドロキシエチルセルロール  
カルボキシメチルセルロース  
アラビヤゴム  
ゼラチン  
カゼイン  
ポリビニルビロリドン  
ポリアクリルアミド  
ポリアクリル酸塩

ステレン／無水マレイン酸共重合物  
 イソブチレン／無水マレイン酸共重合物  
 スチレン／ブタジエン共重合物  
 ポリ酢酸ビニル  
 ポリアクリル酸エステル

4 白色顔料  
 タルク、クレー、シリカ、酸化チタン、尿素ホルマリン樹脂

5 その他助剤  
 各種ワツクス  
 高級脂肪酸金属塩  
 高級脂肪酸アミド  
 分散剤  
 湿潤剤  
 消泡剤

感熱発色層の塗工量は固型分換算で2～20g/m<sup>2</sup>、特に5～10g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。障壁層は剥離層の塗布を容易ならしめ且つ可塑剤などの移行に対して感熱発色層を保護する機能を果たすものである。この層には各種の造膜性水溶性高分子物質を用いるのが好適であり、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、でんぶん、ゼラチン、ポリビニルビロリドンなどの1種または2種以上の混合物を例示することが出来る。その塗工量は固型分換算で0.5～10g/m<sup>2</sup>、特に1～5g/m<sup>2</sup>が好適である。塗工後の乾燥に際しては感熱発色層の発色を誘発しない様に注意することが肝要である。障壁層の上には剥離層を設ける。剥離剤層の塗布は本発明に必須の要件であつて既述した如く障壁層と共に感熱発色層の保護を完全にならしめ、また巻取状態では粘着層と接触して之を保護し剥離紙の使用を排除したのである。剥離層の形成には一般にシリコーン樹脂が使用されているがシリコーン樹脂は塗工後に100°C以上の高温で熱キュアリングを行なわなければならない。しかし下層には既に感熱発色層が設けられているため上記の様な高温で熱キュアリングを行なうことは不可能である。

一般に感熱発色記録紙は80°C以上で発色し黒色や青色の画像を形成する。感熱発色層の上に剥離層を形成する場合には当然の事ながら80°C以下の低温で加工出来るとの条件を満たさなければなら

ない。

本発明者等は上記の条件を満足して剥離層を形成させ得る樹脂として鋭意研究した結果、次の樹脂が最適であることを見出した。即ち低温でキュアリング出来る紫外線硬化型シリコーン樹脂、電子線硬化型シリコーン樹脂、更にはエチレン- $\alpha$ ・オレフィン共重合体がそれである。

之等の種類の樹脂を使用することにより製造時における感熱発色層の発色及び使用時におけるブレースチックフィルム中の可塑剤による消色の問題は巧みに回避することが出来、低温で極めて有効に剥離層を設けることが出来る。

更に具体的には使用する紫外線硬化型シリコーン樹脂または電子線硬化型シリコーン樹脂としては、例えば、紫外線或いは電子線照射によって開始されるラジカル付加重合反応、二量化反応を利用した。

(1) メルカブト基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとの混合組成物  
 20 (2) アクリル基、メタクリル基またはシンナモイル基含有オルガノポリシロキサン組成物  
 (3) マレイミド基またはフェニルマレイミド基含有オルガノポリシロキサン組成物  
 25 (4) アジド基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとの混合組成物  
 (5) チオアクリル基、チオメタクリル基またはチオシンナモイル基含有オルガノポリシロキサン組成物  
 30 (6) アクリルアミド基、メタクリルアミド基またはシンナモイルアミド基含有オルガノポリシロキサン組成物  
 などなどを挙げることが出来、また紫外線開始型カチオン重合を利用したエポキシ基含有オルガノポリシロキサンと光分解型開始剤のジアゾニウムルイス酸塩との混合組成物なども使用することが出来る。

紫外線硬化の場合には、硬化開始剤が必要で、40 硬化開始剤としては、公知のベンゾインアルキルエーテルとその誘導体、アセトフェノンとその誘導体、ベンゾフェノンとその誘導体、チオキサントンとその誘導体などを使用する。

電子線硬化の場合には硬化開始剤は不要であ

る。前記シリコーン樹脂並びに前記硬化技術を使用することにより、80°C以下の雰囲気で剥離層を形成出来る。

剥離層としては先に述べた剥離性を有するシリコーン以外の樹脂を選択することが出来る。この種の樹脂としては例えばエチレン- $\alpha$ -オレフイン共重合体を挙げることが出来る。

$\alpha$ -オレフインとしては

- (1) プロピレン
- (2)  $\alpha$ -ブチレン
- (3)  $\alpha$ -ペンテン
- (4)  $\alpha$ -ヘキセン
- (5)  $\alpha$ -ヘプテン
- (6)  $\alpha$ -オクテン

を例示することができるこれらのオレフインの2種以上をエチレンと共に重合させたものであつてもよい。樹脂は溶剤に溶解するか、または水性エマルジョンの形で使用する。

剥離層を構成する各樹脂の塗工量は固形分換算で0.5~10g/m<sup>2</sup>が望ましく、特に1~5g/m<sup>2</sup>が好適である。10g/m<sup>2</sup>を超えると粘着ラベルに印字する際の熱伝導性が悪くなり好ましくない。

粘着ラベル支持体の裏面側には粘着剤を塗工するが、粘着剤が支持体中へ浸透することを防いで粘着硬化を充分に発揮させる目的で下塗層を設ける。下塗層の成分には障壁層と同様、造膜性の水溶性高分子物質を用いるのがよい。即ちポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、でんぶん、ゼラチン、ポリビニルビロリドンなどの1種または2種以上の混合物を用いることが出来る。その塗工量については固形分換算で0.5~10g/m<sup>2</sup>、特に1~5g/m<sup>2</sup>が好適で塗工後の乾燥に際して感熱発色層の発色を起こさせない様注意する必要があることも障壁層塗工の場合と同様である。

下塗層には粘着剤を塗工しても粘着層を設ける。粘着剤としてはアクリル酸エステルの様な凝集性の高分子化合物を主体とし、之に粘着付与剤、安定剤、流動性調整剤などを添加した公知の組成のものを使用することが出来る。粘着剤の塗工量は固形分換算で5~40g/m<sup>2</sup>、特に10~25g/m<sup>2</sup>の範囲が最適である。

以上、本発明の感熱発色粘着ラベルを構成する

各層について説明した。

塗工方法としては通常のロール、バー、ブレード、エアーナイフなどによる塗工を行なうことが出来る。塗工後の原反は仕上、加工の工程において所定の幅及び長さの小巻取形態に仕上げられる。

この様にして得られる本発明の感熱発色粘着ラベルはラベルプリンターによつて均質鮮明な印字、印画が容易に得られる。また剥離層を塗工した事によつて障壁層による感熱発色層の保護が尚一層強化されているため、接触する包装フィルムからの可塑剤などの移行による印字などの消失という障害も無く、印字面の耐久性は格段に向上されている。更に剥離層は粘着層の保護も兼ねております。剥離紙を使用しないので粘着製品の構成として、より合理的なものであると言ひ得る。

次に実施例を挙げて具体例に説明するが、本発明は之等に限定されるものではない。

#### 実施例 1

下記成分を夫々ボールミルを用いて24時間混合粉碎して分散液A及び分散液Bを調製した。

##### 分散液A

3-ジエチルアミノ-7オルトクロロアニリノフルオラン 1 重量部

25 ポリビニルアルコール(20%水溶液) 5 //

水 44 //

##### 分散液B

ビスフェノールA 4 重量部

炭酸カルシウム 3 //

30 ステアリン酸アミド 1 //

ポリビニルアルコール20%水溶液 10 //

水 32 //

A液とB液とを混合して感熱発色層の塗工液を調製し上質紙(坪量50g/m<sup>2</sup>)の片面に塗布乾燥して固形分換算で塗工量7g/m<sup>2</sup>の感熱発色層を形成させた。この感熱発色紙の表と裏にポリビニルアルコール5%水溶液を固形分換算で塗工量が2g/m<sup>2</sup>となる様に障壁層と下塗層とを設けた。

次に障壁層の上に無溶剤紫外線硬化型シリコーン(1.5モル%メルカプト基含有オルガノポリシリコサン30重量部と1.5モル%ビニル基含有オルガノポリシリコサン70重量部とから成る:信越化学社製)100重量部に硬化開始剤としてアセトフェノン3重量部を添加したものを塗工量1g/m<sup>2</sup>

となる様に塗工し紫外線硬化装置ユニキュアUV-4000(ウシオ電機社製)にて、入力160W/cm<sup>2</sup>の条件で1秒間の紫外線照射を行ない、剥離層を形成させた。感熱塗工層の発色は認められなかつた。感熱塗工層の反対面に設けた下塗層の上にアクリルエマルジョン粘着剤(サイデン化学社製)を固型分換算で塗工量20g/m<sup>2</sup>となる様に塗工し、乾燥して巻取つた。得られた感熱粘着ラベルについて発色性を試験した処、150°C、2kg/cm<sup>2</sup>、1秒間の印字条件で発色濃度D=1.3と充分に高く、このものを軟質ポリ塩化ビニルフィルムと密着させて40°C、15時間、放置しても濃度Dは1.2と僅に低下したのみであつた。ラベルとしての粘着性及び粘着層と剥離層との間の剥離性も良好であつた。

## 実施例 2

実施例1と同様にして感熱発色層、障壁層、下塗層を形成させた。

障壁層の上に電子硬化型アクリル変性シリコーン樹脂のZWO-149(ゴールドシュミット社製)を固型分換算で塗工量1g/m<sup>2</sup>となる様に塗工し、電子線硬化装置エレクトロンカーテンCB-150(ESI社製)で照射線量3Mradの条件でキュア

を行なつた。感熱発色層の発色は認められなかつた。

実施例 1 と同様にして粘着層を形成させた。

得られた感熱発色粘着ラベルを実施例1と同様にテストを行なつたが、発色濃度D=1.31、軟質ビニルフィルムと密着させた後の画像濃度D=1.22良好であつた。粘着ラベルとしての粘着性及び粘着層と剥離層との間の剥離性も良好であつた。

### 実施例 3

10 実施例1と同様にして感熱発色層、障換層、下塗層を形成させた。

障壁層の上にエチレン-プロピレン共重合体(三井石油化学社製)の水性エマルジョン固型分換算で塗工量5g/m<sup>2</sup>となる様に塗工し乾燥して巻取つた。

卷之三

得られた感熱発熱免疫マトリクルを実験例1と同様にして相看護を形成させた。

得られた結果、発色濃度  $D = 1.30$ 、軟質塩ビフィルムと密着させた後の画像濃度  $D = 1.23$  と良好であった。

粘着ラベルとしての粘着性及び粘着層と剥離層との間の剥離性も良好であった。